

Ueber das Vorkommen
der
Chinasäure in Galium Mollugo.

Eine mit Genehmigung der Hochverordneten
Medicinischen Facultät der Kaiserlichen Universität zu

DORPAT

zur Erlangung der Würde

eines

Magisters der Pharmacie

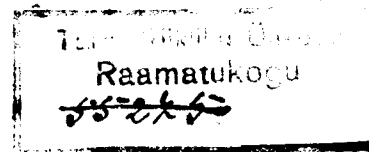
verfasste und zur öffentlichen Vertheidigung bestimmte

Abhandlung

von

Franz Oehren

aus Esland.



Dorpat.

Gedruckt bei E. J. Karow, Universitäts-Buchhändler.

1865.

Ueber das Vorkommen
der
Chinasäure in Galium Mollugo.

Eine mit Genehmigung der Hochverordneten
Medicinischen Facultät der Kaiserlichen Universität zu
DORPAT

zur Erlangung der Würde
eines

Magisters der Pharmacie

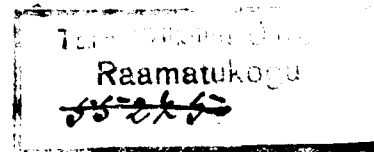
verfasste und zur öffentlichen Vertheidigung bestimmte

Abhandlung

von

Franz Oehren

aus Estland.



Dorpat.

Gedruckt bei E. J. Karow, Universitäts-Buchhändler.

1865.

Seinem väterlichen Freunde

Der Druck ist unter den gesetzlichen Bedingungen gestattet.

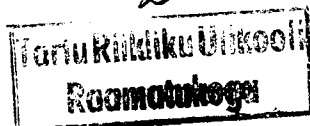
Dorpat, den 22. März 1865.

N^o 85.
(L. S.)

Dr **Rud. Buchheim**,
d. Z. Decan der medicinischen Facultät.

Magnus Georg Dietz

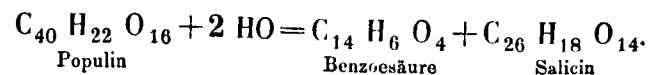
in aufrichtiger Dankbarkeit und Hochachtung



447465

der Verfasser.

Im Harn aller pflanzenfressenden Säugethiere findet man als Normalbestandtheil Hippursäure. Ueber den Ursprung dieser Säure im Organismus herrschen bis jetzt noch widersprechende Ansichten. Nach Einigen ist sie ein Product des Stoffwechsels im thierischen Organismus, nach Andern wird ihr Vorkommen im Harn der Herbivoren durch die Nahrung bedingt. In Berücksichtigung der Thatsache, dass Benzoesäure dem Organismus einverleibt, sich in Hippursäure umwandelt und als solche durch den Harn ausgeschieden wird, glaubte man annehmen zu können, dass in den Futterkräutern Benzoesäure oder irgend eine Benzoylverbindung enthalten sei. Hiergegen hat Hallwachs ¹⁾ durch seine Untersuchungen verschiedener Futterkräuter, nach deren Genuss eine Kuh reichlich Hippursäure ausschied, nachgewiesen, dass sie weder Benzoesäure enthalten, noch unmittelbare Derivate des Radicals Benzoyl, noch Körper aus der Cinnamylreihe, welche in naher Beziehung zu der Benzoylgruppe stehen und durch einfache bekannte Zersetzungen in Benzoesäure oder Bittermandelöl zerfallen; ebenso wenig enthalten die Futterkräuter nach Hallwachs Versuchen das Glucosid Populin, welches beim Kochen mit Baryt- oder Kalkwasser in Benzoesäure und Salicin:



1) Hallwachs: Ueber den Ursprung der Hippursäure im Harn der Pflanzenfresser. Gekrönte Preisschrift. Göttingen, 1857.

beim Kochen mit verdünnten Säuren aber in Benzoessäure, Saliretin und Zucker zerfällt. Hallwachs hat auch beobachtet, dass das früher für Benzoessäure gehaltene Cumarin, wie auch das Chlorophyll, von denen das Erstere durch den Harn, das Letztere durch die Faeces ausgeschieden wird, sich im Organismus nicht verändern, also keinesweges das Auftreten von Hippursäure im Harn der Herbivoren bedingen.

Fernere Untersuchungen über Benzoylverbindungen in den Futterkräutern hat Weismann ¹⁾ angestellt; jedoch führten auch diese Versuche zu einem negativen Resultate, und er zieht daher aus seinen gleichfalls in der genannten Schrift mitgetheilten anderweitigen Untersuchungen und Beobachtungen den Schluss, dass nur dem Theile des Pflanzenkörpers, ein Einfluss auf die Bildung von Hippursäure im thierischen Organismus zugeschrieben werden könne, der, bei der Behandlung mit den gewöhnlichen Lösungsmitteln, unlöslich als sogenannte incrustirende Substanz (Lignin) mit der Cellulose mechanisch engverbunden zurückbleibt.

Nun hat aber Lautemann ²⁾ nicht nur nachgewiesen, dass Chinasäure mittelst Reduction durch Jodwasserstoff in zugeschmolzenen Röhren oder durch Erhitzen mit Jodphosphor in Benzoessäure umgewandelt werden kann, sondern auch durch Versuche an sich und Andern festgestellt, dass die Chinasäure auch im Organismus zu Benzoessäure reducirt und durch den Harn als Hippursäure ausgeschieden wird. Durch diese Ent-

¹⁾ Weismann: Ueber den Ursprung der Hippursäure im Harn der Pflanzenfresser. Gekrönte Preisschrift. Göttingen, 1857.

²⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. v. Liebig u. Wöhler Bd. 125. S. 99. 1863.

deckung Lautemann's ist eine neue Quelle für die Bildung der Hippursäure aus der Nahrung der pflanzenfressenden Säugethiere erschlossen, und es handelt sich jetzt darum, ob die Chinasäure, welche bereits von Zwenger und Siebert ¹⁾ in dem Heidelbeerkraute (*Vaccinium Myrtillus*) nachgewiesen worden ist, nicht auch in Kräutern aufgefunden werden kann, die, allgemeiner als jenes verbreitet, den Pflanzenfressern als Nahrung dienen.

In der Hoffnung durch eine eingehendere Untersuchung jene eben ausgesprochene Voraussetzung zur Lösung der vielfach angeregten Frage, hinsichtlich des Ursprungs der Hippursäure im Harn der Pflanzenfresser, etwas beitragen zu können, fügte ich mich gern dem Vorschlage meines hochverehrten Lehrers Prof. Dr. Buchheim die Galium-Arten auf ihren etwaigen Gehalt an Chinasäure zu prüfen. Prof. Buchheim wies nämlich auf die Wahrscheinlichkeit hin, dass die Galium-Arten Chinasäure enthielten, da bekanntlich schon längst in einigen zur Ordnung der Rubiaceen gehörigen Familien, namentlich in den der Cinchoneen und neuerdings von Zwenger und Siebert ²⁾ in den der Coffeaceen Chinasäure nachgewiesen worden ist, und jene Galium-Arten gerade in unsern Gegenden die Repräsentanten einer Unterabtheilung der Rubiaceen, nämlich der Stellatae, bilden.

Durch das Auffinden von Chinasäure aber in einem mit am Gewöhnlichsten und Häufigsten vorkommenden Weidekraute

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. v. Liebig u. Wöhler, Bd. 115. S. 108. 1860.

²⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. v. Liebig u. Wöhler, Supplementband 1. S. 77. 1861.

dürfte mehr Licht auf die Frage über den Ursprung der Hippursäure im Harn der Herbivoren verbreitet werden. Ebenso bewog mich der Umstand zur Untersuchung der Galium-Arten, dass in ihnen eine der Chinasäure der empirischen Zusammensetzung nach nahe stehende Säure, die Rubichlorsäure, vorkommt und von dieser Säure deshalb die Möglichkeit vorausgesetzt werden darf, dass sie ähnlich, wie Lautemann ¹⁾ dieses von der Chinasäure gezeigt hat, in Benzoessäure umgewandelt werden könnte.

Könnte dieser Nachweis geliefert werden, so wäre damit ein weiterer Beitrag zur Lösung oben ausgesprochener Frage gewonnen; in wie weit derselbe mir gelungen, überlasse ich dem nachsichtigen Urtheile des Sachverständigen, dem die Schwierigkeiten, welche sich einem Anfänger bei derartigen Untersuchungen in den Weg stellen, nicht fremd sein können.

Zugleich ergreife ich mit grossem Vergnügen die sich mir darbietende Gelegenheit, allen meinen hochgeehrten Lehrern an hiesiger Hochschule für die während meiner Studienzeit mir zu Theil geworden wissenschaftliche Förderung, insbesondere aber dem Herrn Prof. Dr. Buchheim, der mich aufs Freundlichste bei der vorliegenden Arbeit mit Rath und That unterstützte, meinen tiefgefühlten Dank öffentlich auszusprechen.

1) Annal. d. Chem. u. Pharm. v. Liebig u. Wöhler Bd 125. S. 99. 1863.

Die ersten Untersuchungen über die Galium-Arten sind von Robert Schwarz ¹⁾ ausgegangen; die Resultate derselben sind in einer kurzen Abhandlung: „Vorläufige Notiz über die Bestandtheile des Krautes von Galium verum und Galium aparine“ von ihm veröffentlicht worden. Schwarz fand in ihnen mehrere organische Säuren: Rubichlorsäure, Citronensäure und eine eigenthümliche Gerbsäure, die er mit dem Namen Galitannsäure bezeichnete. Was die Rubichlorsäure anbelangt, so begnügte er sich mit dem einfachen qualitativen Nachweise derselben. Nachdem er nämlich die Galitannsäure und die Citronensäure in dem wässrigen Auszuge des Galiumkrautes entfernt hatte, zersetzte er den durch basisch essigsaures Bleioxyd unter Zusatz von Ammoniak entstandenen Niederschlag durch Schwefelwasserstoff und erwärmte die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit nach Entfernung des Schwefelwasserstoffes mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure, wobei sich sofort ein feiner grüner, sich schwer absetzender Niederschlag bildete, den Schwarz als Chlorrybin, das charakteristische Zersetzungsprodukt der Rubichlorsäure, erkannte. Schwarz hielt es für überflüssig, die Rubichlorsäure zum Behufe der Analyse zu isoliren, da sie schon von Rochleder und Willigk untersucht und ihr eigenthümliches Zerfallen in Chlorrybin und Amei-

1) Sitzungsberichte d. Kaiserl. Acad. d. Wissenschaft. in Wien, math. naturwiss. Classe. Jahrg. 1852. Bd. VIII. p. 26.

sensäure beim Erwärmen mit Salz- oder Schwefelsäure beobachtet worden war. Da nun die Chinasäure ($C_{14} H_{12} O_{12}$) in dem Löslichkeitsverhältnisse ihrer Salze, in der schweren Krystallisirbarkeit derselben, wie in ihrer ganzen Zusammensetzung grosse Aehnlichkeit mit der Rubichlorsäure ($C_{14} H_9 O_{10}$) (Willigk¹⁾) zeigt und auch die Eigenschaft mit ihr theilt, dass die freie Säure durch basisch essigsaures Bleioxyd nicht, wohl aber ihre Salze und zwar auch unvollkommen durch dasselbe gefällt werden, so musste im vorliegenden Falle die Chinasäure, falls sie überhaupt vorhanden war, mit der Rubichlorsäure durch basisch essigsaures Bleioxyd unter Zusatz von Ammoniak gefällt werden; der erstgenannte Stoff (Chinasäure) musste selbstverständlich bei Anwendung dieser Methode der Beobachtung von Schwarz entgangen sein. Bevor ich mich zur Mittheilung des von mir verfolgten Untersuchungsganges wende, erscheint es mir nicht ungeeignet, einiges zum Verständniss Dienende über die Rubichlorsäure vor auszuschicken.

Schon 1848 hat Schunk²⁾ bei der Untersuchung der Krappwurzel (*Rubia tinctorum*) einen Stoff, jedoch noch durch verschiedene Beimengungen verunreinigt, gefunden, der beim Erwärmen mit Salz und Schwefelsäure ein grünes Zersetzungsproduct unter einem eigenthümlichen sauren Geruche lieferte; er hielt ihn für identisch mit dem von Kuhlmann unter dem Namen Xanthin beschriebenen Stoff.

Debus³⁾, der fast zu derselben Zeit die Krappwurzel einer chemischen Untersuchung unterwarf, fand ebenfalls einen eigenthümlichen Körper, welcher die von Schunk angegebene

1) Sitzungsber. d. Kaiserl. Wien. Acad. naturw. mathem. Classe. Bd. 8. S. 24. Jahrg. 1852.

2) Annal. der Chemie und Pharm. von Liebig und Wöhler, Bd. 66. S. 183. 1848.

3) Ebendasselbst, Bd. 66. S. 355. 1848.

Reaction beim Erwärmen mit Salz- oder Schwefelsäure zeigte, er bezeichnete ihn schon näher als Säure und giebt dem grünen Zersetzungsproducte nach angestellter Elementaranalyse, die Formel $C_{30} H_{14} O_{11}$. Rochleder¹⁾ und Schwarz²⁾ bestätigen später diese Analyse, geben aber dem grünen Körper (Chlorrubin) die Formel $C_{60} H_{27} O_{22}$, die mit den analytischen Resultaten von Debus übereinstimmt, sie vereinfachen zugleich die Formel, denn $C_{60} H_{27} O_{22}$ ist $= 5 (C_{12} H_4 O_3) + 7 HO$. Die Formel $C_{12} H_4 O_3$ ist aber $= C_{12} H_6 O_5 - 2 HO$, also $= C_{12} H_4 O_3 + 2 HO$.

Der erste, welcher diesen Stoff in reinem Zustande aus der Krappwurzel von den anderen Bestandtheilen abschied, sowie seine Natur und Eigenschaften näher bestimmte und ihn unter dem Namen Rubichlorsäure beschrieb, war Rochleder³⁾. Fast zu derselben Zeit fanden zwei andere Chemiker, die in Rochleder's Laboratorium arbeiteten, und zwar Willigk⁴⁾ in den Blättern der *Rubia tinctorum* und Schwarz⁵⁾ in der *Asperula odorata*, die Rubichlorsäure. Bald darauf entdeckte Schwarz diese Säure noch in *Galium verum* und *Galium aparine*, wie ich schon oben bemerkt habe. Sie gaben der Rubichlorsäure die Formel $C_{14} H_8 O_9 + HO$ (Willigk); eine Formel, zu welcher sie durch eine Elementaranalyse der durch basisch essigsaures Bleioxyd unter Zusatz von Ammoniak entstandenen Bleiverbindung gelangten; die Formel $C_{14} H_8 O_9$ (Rochleder⁶⁾) wird auch durch die Zersetzungsweise dieser Säure bei höherer Temperatur durch Salz- oder Schwefelsäure

1) Sitzungsber. d. Wiener Acad. naturw. math. Classe. Bd. 6. S. 443. 1851.

2) Ebendasselbst Bd. 6. S. 456. 1851.

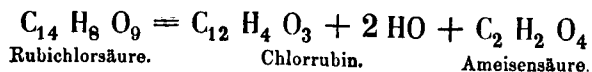
3) Sitzungsber. d. Kaiserl. Wiener Acad. der Wissensch. math.-naturw. Classe. Bd. 6. S. 441. 1851.

4) Ebendasselbst, Bd. 8. S. 22. 1852.

5) Ebendasselbst, Bd. 6. S. 454. 1851.

6) Ebendasselbst, Bd. 6. S. 443. 1851.

bestätigt. Versetzt man nämlich die Rubichlorsäure mit Salz- oder Schwefelsäure, so wird die Flüssigkeit beim Erwärmen, unter Entwicklung von Ameisensäure, erst blau, dann grün und setzt ein dunkelgrünes, in Alkalien mit blutrother Farbe lösliches Pulver ab, welches beim Trocknen, ebenso beim längeren Erhitzen mit den genannten Säuren missfarbig wird und bei gewöhnlicher Temperatur aus der Luft durch Aufnahme von Ammoniak und Sauerstoff sich violett färbt. Diesen Körper nennt Rochleder Chlorrybin; sowohl er als Schwarz haben diesen Körper analysirt und für denselben die Formel $C_{12} H_4 O_3 + 2 HO$ gefunden. Die Zersetzung der Rubichlorsäure durch Salz- oder Schwefelsäure erfolgt demnach nach folgendem Schema:



Die Rubichlorsäure ist nach Rochleder unlöslich in Aether, leicht löslich in Alcohol und Wasser, farblos oder durch beginnende Zersetzung schwach gelb gefärbt. Ihre Lösungen an der Luft im Wasserbade verdunstet, färben sich braungelb und lassen eine klebende Masse zurück. Sie besitzt einen faden, etwas ekelhaften Geschmack und keinen Geruch. Mit Alkalien versetzt wird sie gelb, auf Zusatz einer Säure wieder farblos; Barytwasser giebt keinen Niederschlag, ebenso neutrales essigsaures Bleioxyd, basisch essigsaures Bleioxyd einen geringen, ammoniakhaltige Bleizuckerlösung einen weissen voluminösen Niederschlag.

Zu meiner Untersuchung wählte ich nicht die bereits von Schwarz analysirten Galium-Arten, Galium verum und Galium aparine, sondern Galium Mollugo, welches ich im Juli und zu Anfang August, da die Pflanze sich in der vorgeschrittenen Blüthezeit befand, sammelte. Die frische Pflanze ohne die Wurzel wurde gehörig zerkleinert und mit Wasser unter Zusatz von Aetzkalk ausgekocht, die abgepresste Lösung filtrirt und theils zu Trockne theils zur Syrupconsistenz abgedampft.

Durch das Auskochen mit Aetzkalk wurde die nach Schwarz in den Galium-Arten vorkommende Gerbsäure, die Galitannsäure, zersetzt, die Citronensäure aber als eine Kalkverbindung abgeschieden, wenn auch nicht vollständig, da der citronensaure Kalk in kaltem Wasser löslicher ist, als in heissem. In der Lösung mussten die Chinasäure und Rubichlorsäure, deren Kalksalze in Wasser leicht löslich sind, an Kalk gebunden sein, ebenso auch etwas citronensanrer Kalk, welcher sich etwa beim Erkalten der abgepressten Lösung, das nicht zu vermeiden war, gelöst haben konnte.

Das bis zur Trockne eingedampfte sowohl, als auch das bis zur Syrupconsistenz eingeeengte Extract zeigte sich stark hygroscopisch, und alle Versuche aus dem letzteren Krystalle chinasaurer Kalkes zu gewinnen, waren vergeblich.

Waren nun die in der Einleitung ausgesprochenen Voraussetzungen, bezüglich des Vorkommens der Chinasäure in den Galium-Arten einestheils, und der Umwandlung der Rubichlorsäure andernteils, richtig, so musste nach dem Einnehmen des Extractes eine vermehrte Ausscheidung von Hippursäure

im Harn wahrgenommen werden. Es wurden zu wiederholten Malen 30 Grm. des Extracts eingenommen, und hiebei beobachtet, dass wirklich schon aus dem eingedampften alkoholischen Auszuge (nach Zusatz von Salzsäure) des im Verlauf von 24 Stunden gesammelten und bis fast zur Trockene abgedampften Harns eine Krystallisation von Hippursäure in bedeutender Menge stattfand. In dem, in 24 Stunden gesammelten, normalen Harn ist die Menge der Hippursäure eine so geringe, dass niemals eine Ausscheidung dieser Säure aus dem eingedampften alkoholischen Auszuge nach Zusatz von Salzsäure stattfindet.

Diese Beobachtung berechtigte mich zu dem Schlusse, dass in dem Extracte wirklich eine Substanz vorhanden war, die eine vermehrte Ausscheidung von Hippursäure im Harn verursachte. Es fragte sich nun, ob die Vermehrung der Hippursäure im Harn nach dem Einnehmen des Extractes durch die etwa vorhandene Chinasäure oder durch die wirklich vorkommende Rubichlorsäure oder durch beide Säuren bedingt wurde und, wenn Letzteres der Fall wäre, wie diese Säuren von einander getrennt werden könnten.

Da die Chinasäure bekanntlich bei Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure ein ihr charakteristisches und eigenenthümliches Zersetzungsproduct, das Chinon, liefert und auf diese Art sicher erkannt werden kann, so wurde zur Beleuchtung der ersten Frage die zuerst von Woskressensky¹⁾ angegebene und später von Stenhouse²⁾ namentlich bei Pflanzenextracten angewandte Methode mit dem erhaltenen Extract eingeschlagen, um durch die etwa eintretende Chinonbildung die Gegenwart von Chinasäure nachweisen zu können.

Es wurden mehrere Versuche angestellt, bei keinem gelang es, ein Sublimat von Chinon zu erhalten. Das Destillat war von gelber Farbe, roch nach Ameisen- und Essigsäure und gab mit Ammoniak versetzt keine deutliche Reaction auf Chinon, sondern wurde nur dunkler gefärbt.

Auf das Vorhandensein von Chinasäure konnte daher nicht mit Sicherheit geschlossen werden, denn möglicherweise gab auch die Rubichlorsäure bei Destillation mit Schwefelsäure und Braunstein Chinon, möglicherweise beeinträchtigte sie aber auch die Chinonbildung der Chinasäure. Um hierüber Aufschluss zu erhalten, musste die Rubichlorsäure erst entfernt werden, und da sie leicht durch Zersetzung mit concentrirter Salzsäure weggeschafft werden konnte, so wurde dieser Weg eingeschlagen; es fragte sich hierbei jedoch noch, ob nicht auch die Chinasäure, die hier berücksichtigt werden musste, ebenfalls durch das Erwärmen mit concentrirter Salzsäure eine Zersetzung erleide.

Um dieses festzustellen, kochte ich reine krystallisirte Chinasäure in einem Kolben mit concentrirter Salzsäure; damit nun die verdampfende Salzsäure immer wieder in den Kochkolben zurückfliessen konnte, verschloss ich den letzteren mit einem durchbohrten Korke, durch dessen Bohrloch eine in vielfache Windungen gekrümmte und an einzelnen Stellen zu Kugeln ausgeblasene Röhre ging.

Nachdem ich 2 Stunden lang ein gelindes Kochen im Sandbade eingehalten und hierbei gar keine Veränderung wahrgenommen hatte, verdampfte ich die Salzsäure im Wasserbade, neutralisirte mit Aetzkalk die nachgebliebene syrupöse Masse, entfernte, nachdem ich sie in Wasser gelöst hatte, durch Einleiten von Kohlensäure den Ueberschuss an Aetzkalk, filtrirte, dampfte bis zur Syrupsconsistenz ein und fügte starken Alcohol hinzu; hiebei schied sich der chinasäure Kalk als eine schleimartige zusammengebackene Masse ab. Der Alcohol wurde so-

1) Annal. d. Chem. u. Pharm. v. Liebig u. Wöhler Bd. 27. S. 268. 1838.

2) Ebendas. Bd. 54. S. 100. 1845 und Bd. 89. S. 244 1854.

dann abgegossen, der Rückstand in Wasser gelöst, zur Trockne eingedampft und der Destillation mit Schwefelsäure und Braunstein unterworfen. — Da ich nun bei dem so eben beschriebenen Verfahren sowohl ein Sublimat von Chinon, wie auch die charakteristische Reaction des Destillats mit Ammoniak erhielt, so war hiermit der genügende Beweis dafür geliefert, dass die Chinasäure durch Kochen mit concentrirter Salzsäure keine Zersetzung erleidet.

Nachdem dieses festgestellt, wurde eine Portion des Extractes in Wasser gelöst, mit Bleizuckerlösung die möglicherweise noch vorhandene geringe Menge von Citronensäure und die durch neutrales essigsäures Bleioxyd fällbaren Substanzen entfernt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, durch Wärme concentrirt, die Rubichlorsäure mit concentrirter Salzsäure bei derselben Vorrichtung, wie bei dem Versuch mit reiner Chinasäure, zersetzt und vom Chlrorubin abfiltrirt. Das Filtrat wurde zur Trockene verdampft, in Wasser gelöst, filtrirt, und ganz so weiter verfahren, wie bei dem Versuch mit reiner Chinasäure angegeben ist. Die so gewonnene Kalkverbindung zeigte dasselbe Verhalten gegen Alcohol, wie die beim Versuch mit reiner Chinasäure erhaltene; als sie der Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure unterworfen wurde, ergab sich bei wiederholten Versuchen nicht nur ein Sublimat von Chinon in goldgelben, langen, nadelförmigen Krystallen, sondern auch ein intensiv gelb gefärbtes Destillat von eigenthümlichem, die Augen zu Thränen reizenden Geruch, welches mit Ammoniak sofort die für Chinon so charakteristische dunkle, schwarzbraune Färbung annahm.

Dieses erhaltene Resultat sowohl, als auch das Verhalten der Kalkverbindung gegen Alcohol berechtigte mich vollkommen zu dem Schlusse, dass die Chinasäure in dem durch Auskochen mit Aetzkalk aus Galium Mollugo gewonnenen Extracte ent-

halten ist, und hieraus folgerte sich dann weiter die Beantwortung der ersten Frage, dass die Chinasäure zur Vermehrung der Hippursäure im Harn nach dem Einnehmen des Extracts beiträgt und erklärt sich der Umstand, dass bei den mit dem Extracte angestellten Versuchen, bei Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure die Chinonbildung durch die im Verhältniss zur Chinasäure in grösserer Menge vorkommende Rubichlorsäure beeinträchtigt wurde, da diese bekanntlich durch Säuren in Ameisensäure und Chlrorubin, letzteres aber, wie später angestellte Versuche belehrt haben, bei der Behandlung mit Schwefelsäure und Braunstein in Essigsäure und Ameisensäure oxydirt wird.

Nach diesen Ergebnissen wurde zur Trennung der beiden Säuren geschritten. Die chinasäuren Salze krystallisiren meist, wenn auch schwierig, die rubichlorsäuren dagegen sind aller Wahrscheinlichkeit nach gar nicht zur Krystallisation zu bringen, sie verhindern vielmehr, wenn sie den chinasäuren Salzen beigemengt sind, — wie Versuche dargethan haben, — die Krystallisation derselben. Da auch die Rubichlorsäure, wie schon bemerkt, die Eigenthümlichkeit mit der Chinasäure gemein hat, dass sie nur mit Bleioxyd unter gewissen Umständen eine unlösliche basische Verbindung eingeht, die Verbindung aber mit andern Schwermetalloxyden sowohl, als die mit Alkalien, alkalischen Erden und Erden in Wasser leicht löslich sind und sonst nichts Charakteristisches darbieten, worauf sich eine Trennung der genannten Säuren gründen liesse, so bot mir nur das Verhalten gegen Bleioxyd einen Anhaltspunkt dar, um vielleicht durch fraktionirte Fällung eine Trennung herbeiführen zu können. Zu dem Zwecke wurde eine Portion des Extracts in Wasser gelöst, mit neutralem essigsäuren Bleioxyd die etwa noch vorhandene Citronensäure und die durch Bleizuckerlösung fällbaren Substanzen entfernt, das Filtrat mit basisch essigsäurem

Bleioxyd vollständig ausgefällt und der schwach gelb gefärbte Niederschlag abfiltrirt. Zu dem Filtrate wurde nun wieder Bleiessig, dann Ammoniak so lange hinzugefügt, bis sich auf weiteren Zusatz kein Niederschlag mehr bildete. Das weisse, voluminöse Präcipitat wurde durch Filtriren von der Flüssigkeit getrennt, die abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff behandelt, um das vorhandene Blei zu beseitigen, vom Schwefelblei abfiltrirt und durch gelinde Wärme zur Syrupsconsistenz eingeengt. Durch dieses Verfahren hoffte ich die Chinasäure ausgefällt zu haben, und es musste mithin in dem letzten Filtrate die Rubichlorsäure vorhanden sein; zwar wurde die Rubichlorsäure sowohl durch basisch essigsaures Bleioxyd allein, als auch auf Zusatz von Ammoniak mitgefällt, jedoch liess sich immer noch ein nicht unbeträchtlicher Theil von Rubichlorsäure nach der fractionirten Fällung im letzten Filtrate durch Erwärmen mit Salzsäure nachweisen. Um nun die Gewissheit zu erlangen, dass die Chinasäure durch diese Behandlungsweise vollständig gefällt worden war, wurde das zuletzt erhaltene Filtrat nach Entfernung des Bleies auf die obenbeschriebene Weise zur Entfernung der Rubichlorsäure und zur Darstellung der Kalkverbindung behandelt. Diese, mit Schwefelsäure und Braunstein der Destillation unterworfen, lieferte durch das Auftreten von Chinon als Sublimat sowohl, wie auch durch die bekannte Chinonreaction des Destillates mit Ammoniak den Beweis, dass durch die fractionirte Fällung mit basisch essigsaurem Bleioxyd und Ammoniak keine Trennung der Chinasäure von der Rubichlorsäure erzielt werden kann. Zum Ueberflusse wurden die beiden erhaltenen Bleiniederschläge getrennt, zur Nachweisung der gefällten Chinasäure mit Schwefelsäure zersetzt, durch Digeriren mit kohlensaurem Bleioxyd die überschüssige Schwefelsäure entfernt, sodann das etwa aufgelöste Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff beseitigt, vom Schwefelblei

abfiltrirt, die stark sauren Flüssigkeiten durch gelinde Wärme eingeengt und nach der Zersetzung der Rubichlorsäure mit Braunstein und Schwefelsäure auf Chinasäure geprüft. Wie zu erwarten war, erhielt ich bei diesen Versuchen nicht nur ein schönes Sublimat von Chinon, sondern auch ein Destillat, welches auf Zusatz von Ammoniak die mehrmals erwähnte Reaction zeigte.

Weitere Versuche, die zur Trennung der beiden Säuren vorgenommen wurden, führten zu keinem Resultate, und es blieb daher kein anderer Weg übrig, als durch Zersetzung mit Salzsäure die Rubichlorsäure zu entfernen, um dann durch Gewinnen von chinasaurem Kalk mehr Thatfachen zu erzielen, die das Vorhandensein der Chinasäure noch evidenter darzuthun im Stande wären.

Bevor nun dieser angedeutete Weg eingeschlagen werden konnte, musste erst die Frage, ob auch die Rubichlorsäure, wie beim Einnehmen des Extracts beobachtet, im Organismus zur vermehrten Ausscheidung der Hippursäure durch Umwandlung in Benzoësäure mit beitrage, beantwortet werden. Da das Trennen der beiden Säuren mir nicht gelungen war, ich daher auch keine Versuche mit der reinen Säure zur Entscheidung dieser Frage machen konnte, so stellte ich an mir selbst durch Einnehmen einer Flüssigkeit, in welcher diese beiden Säuren vorhanden waren, und durch Prüfung der in den Harn übergegangenen Hippursäure-Mengen mehrere Versuche an.

Zuerst wurde der Gehalt im normalen von 48 Stunden gesammelten Harn an Hippursäure durch die folgende Methode festgestellt. Nachdem der Harn im Dampfbade bis fast zur Trockene eingedampft worden war, wurde der Rückstand mit starkem Alkohol so lange behandelt, bis sich nichts mehr löste, hierauf filtrirt, das Filtrat auf ein geringes Volumen eingedampft und mit Salzsäure versetzt, 2 Tage lang stehen gelassen, die

Flüssigkeit von den abgeschiedenen Hippursäurekrystallen abgossen, 4 Tage lang mit Aether, der zwei Mal täglich erneuert wurde, extrahirt, der Aether durch Destillation entfernt und die zurückgebliebene Hippursäure mit der vorher erhaltenen vereinigt, sodann 2 Mal durch Umkrystallisiren aus Wasser mehr gereinigt, bei 100° C. getrocknet und gewogen; hierbei ergab sich, dass die Menge der innerhalb 48 Stunden durch den Harn unter den normalen Lebensbedingungen und bei gemischter Kost, ausgeschiedenen Hippursäure 0,6659 Grm. betrug. Nachdem nun der Gehalt an Hippursäure im normalen Harn bestimmt worden war, wurde eine bestimmte Quantität der Versuchsflüssigkeit eingenommen. Zu diesen Versuchen diente das Filtrat, welches erhalten wurde, nachdem schon durch neutrales, dann durch basisch-essigsäures Bleioxyd und Ammoniak gefällt, das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff beseitigt, vom Schwefelblei abfiltrirt und die Flüssigkeit bis zur Syrupsconsistenz eingedampft worden war; dieses enthielt Chinasäure, Rubichlorsäure und Essigsäure an Kalk und Ammoniak gebunden. 40 Grm. von dieser Flüssigkeit wurden eingenommen, der Harn von 24 Stunden gesammelt und die Hippursäure nach der oben beschriebenen Methode bestimmt. Die Hippursäure-Menge betrug 2,3326 Grm. Bei einem andern Versuch, bei dem 30 Grm. der Flüssigkeit eingenommen wurden, waren innerhalb 24 Stunden 1,7920 Grm. Hippursäure in den Harn übergegangen. Bei einem weiteren Versuche wurde in 30 Grm. jener Flüssigkeit die Rubichlorsäure durch Salzsäure zersetzt, vom Chlorrybin abfiltrirt, zur Trockne eingedampft, in Wasser gelöst, filtrirt, und dieses Filtrat eingenommen. Die innerhalb 24 Stunden ausgeschiedene Hippursäure betrug in diesem Fall 1,7780 Grm. 60 Grm. der Flüssigkeit wurden ebenso behandelt und eingenommen; ich erhielt hierbei

aus dem innerhalb 24 Stunden gelassenen Harn 3,4987 Grm. Hippursäure.

Stellt man nun die erhaltenen Hippursäure-Mengen zur Vergleichung neben einander, so findet man:

	Gehalt an roher Hippursäure:
Normaler Harn von 24 Stunden enthält . .	0,3330 Grm.
Der Harn von 24 Stunden nach dem Einnehmen der Substanz und zwar von 30 Grm. . .	1,7510 „
„ 30 „ . .	1,7920 „
Der Harn von 24 Stunden nach dem Einnehmen der Flüssigkeit, in welcher die Rubichlorsäure mit Salzsäure zersetzt worden war, und zwar einer Portion derselben von 30 Grm. . .	1,7780 „
„ 30 „ . .	1,7494 „

Hieraus ergibt sich:

- 1) Dass die reichlichere Ausscheidung der Hippursäure sowohl hier, als auch schon beim Einnehmen des Extracts nur von der Chinasäure bedingt wurde; woraus von selbst folgt, dass
- 2) die Rubichlorsäure keinen Einfluss auf die Bildung der Hippursäure im Organismus ausübt, somit keine Umwandlung in Benzoesäure im Organismus erleidet. Daraus dürfte dann mit grosser Wahrscheinlichkeit geschlossen werden, wenn man noch die Zersetzungsweise der Rubichlorsäure berücksichtigt, dass die Umwandlung in Benzoesäure durch Reduction vermitteltst Jodwasserstoff oder Jodphosphor nicht gelingen würde.

Zur Darstellung einer bedeutenden Menge chinasäuren Kalks wurde eine grössere Portion des Extracts in Wasser gelöst, mit Bleizuckerlösung, wie mehrmals angegeben, verfahren.

ren, vom entstandenen Niederschlage abfiltrirt und so lange mit Bleiessig und Ammoniak versetzt, bis kein Niederschlag mehr entstand. Der auf diese Art gewonnene Bleiniederschlag wurde ganz in der oben angegebenen Weise, also zunächst mit Schwefelsäure, kohlsaurem Bleioxyd und Schwefelwasserstoff etc. behandelt, und dann die erhaltene saure Flüssigkeit im Dampfbade eingengt. Die Rubichlorsäure wurde jetzt durch Salzsäure entfernt, das gebildete Chlorrybin abfiltrirt, das Filtrat zur Trockene verdampft, in Wasser gelöst, filtrirt und zur Entfernung des vorhandenen Ammoniaks und zur Darstellung des chinsaauren Kalkes mit Aetzkalk gekocht. Nachdem diese jetzt erhaltene Flüssigkeit filtrirt worden war, wurde durch Einleiten von Kohlensäure, durch Erwärmen und Abfiltriren des kohlsauren Kalkes der überschüssige Kalk entfernt. Dem zur Syrupconsistenz eingengten Filtrate wurde Alcohol hinzugefügt, hierauf der Alcohol von dem den chinsaauren Kalk enthaltenden Niederschlage abgegossen, letzterer einige Mal mit Alcohol ausgewaschen, in Wasser gelöst und der noch darin befindliche Alcohol durch Wärme entfernt. Diese Lösung wurde sodann einige Tage zur völligen Entfärbung mit gereinigter Blutkohle digerirt, von der Kohle durch Filtriren getrennt, dann wiederum zur Syrupconsistenz eingedampft und unter einer Glasglocke über Alcohol der Krystallisation überlassen.

Da nach 4 Wochen noch keine Krystallisation des chinsaauren Kalkes erfolgt war, so wurde versucht, durch andere Bedingungen eine solche herbeizuführen, wie z. B. über Aether, über Schwefelsäure und unter der Luftpumpe. Doch alle Versuche waren vergebens, und ich musste annehmen, dass die Chinsäure bei der Darstellung des Kalksalzes durch das häufige Kochen ihrer Lösung eine Molekularänderung erlitten hatte, wodurch die Krystallisationsfähigkeit, wenn nicht ganz aufgehoben, so doch sehr beeinträchtigt worden war, wie schon

von Wöhler¹⁾, Stenhouse²⁾ und Hesse³⁾ beobachtet ist. Ebenso gelang es mir nicht mit andern Basen und der betreffenden Säure eine Krystallisation zu erzielen.

Zur Aequivalentbestimmung wurde das amorphe basische Kupfersalz und das Silbersalz benutzt. Dargestellt wurde zu diesem Zwecke das Kupfersalz durch Wechselwirkung des schwefelsauren Kupferoxydes und chinsaauren Kalks, Abfiltriren des gebildeten schwefelsauren Kalkes, Digeriren der Flüssigkeit mit frisch gefälltem Kupferoxydhydrat, tropfenweises Zusetzen von Kalilauge bis zu dem Punkte, wo das durch den zugesetzten letzten Tropfen von Kali entstandene Kupferoxydhydrat sich nicht mehr löste, hierauf wurde nochmals filtrirt, mit Wasser verdünnt und bis zum beginnenden Kochen erhitzt. Sobald die Flüssigkeit bis zum Kochen erhitzt worden war, schied sich das basisch chinsaaure Kupferoxyd als ein grünes amorphes Pulver aus.

Nach Liebig und Kremers⁴⁾ besitzt das krystallisirte basisch chinsaaure Kupferoxyd die Zusammensetzung $C_{14} H_{10} Cu_2 O_{12} + 4 HO$, nach Woskressensky⁵⁾ $C_{14} H_{10} Cu_2 O_{12} + 5 HO$ und nach Hesse⁶⁾ und Clemm⁷⁾ als eine einatomige Säure $C_{14} H_{11} Cu O_{12} + CuO HO + 2 HO$. Bei $130^{\circ} C$. entweicht das Krystallwasser und hat dann als wasserleeres Salz die Zusammensetzung nach Liebig $C_{14} H_{10} Cu_2 O_{12}$ und nach Hesse $C_{14} H_{11} Cu O_{12} + CuO$.

1) Annal. der Chemie und Pharmacie von Liebig u. Wöhler. Bd. 51. S. 149. 1844.

2) Ebendasselbst, Bd. 89. S. 244. 1854.

3) Ebendasselbst, Bd. 114. S. 292. 1860.

4) Annal d. Chem u. Pharm. v. Liebig u. Wöhler Bd. 110. S. 341. 1859.

5) Ebendasselbst, Bd. 110 S. 341. 1859.

6) Organische Chemie von Limpricht S. 676.

7) Annal der Chemie und Pharm von Liebig und Wöhler Bd. 110. S. 355. 1859.

I. 0,617 Grm. dieser von mir nach der oben beschriebenen Art gewonnenen und bei 130° C. getrockneten Verbindung gaben 0,184 Grm. Kupferoxyd.

II. 0,766 Grm. Substanz gaben 0,231 Grm. Kupferoxyd.

III. 0,552 Grm. Substanz gaben 0,167 Grm. Kupferoxyd.

Nach Liebig:	Aeq.	berechnet.	Gefunden.		
$C_{14} H_{10} O_{10}$	= 174	68,67	I.	II.	III.
2 CuO	= 79,4	31,33	—	—	—
	253,4	100,00	—	—	—

Nach Hesse:					
$C_{14} H_{11} O_{11}$	= 183	69,74	—	—	—
2 CuO	= 79,4	30,26	29,82.	30,15.	30,25.
	262,4	100,00			

Diese gefundenen Zahlen stimmen mit den, aus der von Hesse angenommenen Zusammensetzung, berechneten überein.

Zur Darstellung der Silberverbindung wurde der chinasäure Kalk mit Schwefelsäure zersetzt, der schwefelsäure Kalk durch Zusatz von Alcohol völlig abgeschieden, mit kohlensaurem Bleioxyd die überschüssige Schwefelsäure und hierauf das etwa aufgelöste Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt, filtrirt, durch Abdampfen concentrirt und so lange mit frisch gefälltem kohlensauren Silberoxyde bei gelinder Erwärmung versetzt, bis die Lösung vollkommen neutral reagirte und beim weiteren Zusatz kein Aufbrausen von entweichender Kohlensäure mehr erfolgte, wiederum filtrirt und da es mir auch hier nicht gelang eine Krystallisation von chinasäurem Silber zu erhalten, so wurde das Filtrat mit starkem Alcohol versetzt. Das chinasäure Silber schied sich durch den Zusatz von Alcohol als ein weisses amorphes Pulver ab. Dieser Niederschlag wurde durch Filtriren und Auspressen des Filtrums zwischen Filtrirpapier von der Flüssigkeit befreit, bei 98° C. getrocknet und ebenfalls zur Aequivalentbestimmung der Chinasäure benutzt.

I. 0,350 Grm. d. Subst. gaben 0,126 Grm. Ag=0,135 Grm. AgO.

II. 0,373 „ „ 0,134 „ Ag=0,144 „ AgO.

	Aequiv.	berechnet	gefunden.	
$C_{14} H_{11} O_{11}$	= 183	61,21	I.	II.
AgO	= 116	38,79	38,57	38,60
	299	100,00		

Diese Zahlen stimmen mit den von Woskressensky¹⁾ gefundenen überein.

Aus allem Gesagten lässt sich mit ziemlicher Bestimmtheit der Schluss ziehen, dass die Chinasäure sich auch in den andern Galium-Arten, in den andern Gattungen der Stellatae, überhaupt in allen zu der Ordnung Rubiaceae gehörigen Pflanzen findet. Beiläufig führe ich hier einen Versuch an, den ich mit der Wurzel der Rubia tinctorum anstellte und aus dem man wohl auf das Vorhandensein von Chinasäure in dieser zur Ordnung Rubiaceae gehörigen Pflanze schliessen kann. 90 grm. der Wurzel von Rubia tinctorum wurden nämlich mit Wasser extrahirt, die erhaltene Lösung zur Trockene abgedampft, hierauf in wenig Wasser gelöst, mit Salzsäure gekocht, filtrirt, zur Trockene abgedampft und mit Schwefelsäure und Braunstein der Destillation unterworfen. Ich erhielt hier zwar kein Sublimat von Chinon, wohl aber als Destillat eine intensiv gelbe Flüssigkeit mit dem eigenthümlichen Chinongeruche, welche auf Zusatz von Ammoniak sofort eine dunkelbraune Färbung annahm.

Da nun die Galium-Arten, namentlich Galium verum, Molugo, uliginosum, boreale etc. gute Futterkräuter sind und überaus häufig vorkommen, (die Stellaten bilden bei uns $\frac{1}{117}$, in Deutschland $\frac{1}{92}$ sämmtlicher Pflanzen²⁾) auf Berg- und feuchten

1) Chemie der org. Verb. v. Löwig 2 Bd. S. 1343. 1846.

2) Beschreibung der phanerog. Gewächse Liv-Est- und Curlands von Wiedemann und Weber Reval 1852. Einleitung pag. 81.

Wiesen, Anhöhen, Feldrändern etc., überhaupt an solchen Orten, an denen die Herbivoren ihre Nahrung suchen, so scheint es nicht unwahrscheinlich, dass die Chinasäure die Ursache des Vorkommens der Hippursäure im Harn der Pflanzenfresser ist. Sie dürfte sich vielleicht auch in den Futterkräutern, wie etwa *Festuca elatior*, *Anthoxantum odoratum*, *Poa pratensis*, *trivialis*, etc., nach deren Genuss die Herbivoren reichlich Hippursäure nach Hallwachs¹⁾ Beobachtungen ausscheiden, finden. Es lag nun nahe diese Futtergräser einer Untersuchung auf Chinasäure zu unterwerfen, ich hatte auch die Absicht dieses auszuführen, wurde jedoch daran dadurch gehindert, dass, als ich die Chinasäure in *Galium Mollugo* fand, der Herbst schon zu weit vorgerückt war, als dass ich mir noch Material hätte sammeln können.

1) Hallwachs: Ueber den Ursprung der Hippursäure im Harn der Pflanzenfresser. Göttingen, gekrönt. Preisschrift. 1857.

Anhangsweise führe ich hier noch zwei Stoffe an, die mir bei der Untersuchung des *Galium Mollugo* auf Chinasäure aufgefallen sind, so wie ich auch die Art der Einwirkung verschiedener Agentien auf das Zersetzungsproduct der Rubichlorsäure, das Chlorrybin, erwähne. Als ich nämlich die Kalksalze der Rubichlorsäure und Chinasäure mit nascirendem Wasserstoffe (vermittelt Salzsäure und Zink) behandelte, nahm ich beim Neutralisiren der überschüssigen Salzsäure mit kohlensaurem Natron, namentlich wenn ein Ueberschuss von kohlensaurem Natron hinzugefügt wurde, einen starken, dem Coniin ähnlichen penetranten Geruch wahr; ich unterwarf diese mit kohlensaurem Natron neutralisirte Flüssigkeit mit Aetzkalk der Destillation; als Vorlage diente ein tubulirter Ballon, in welchem sich verdünnte Salzsäure befand, aus dem Tubulus des Ballons führte eine 2schenklig gebogene Glasröhre in ein Gefäß, das ebenfalls verdünnte Salzsäure enthielt. Es wurde so lange destillirt, bis der eigenthümliche Coniingeruch nicht mehr wahrgenommen werden konnte. Das erhaltene Destillat als salzsaure Verbindung wurde bei gelinder Wärme zu Trockene verdunstet. Eine Probe des Rückstandes, welcher aus einer hygroskopischen Krystallmasse bestand, gab, mit Kalilauge übergossen, neben viel Anmoniak, namentlich beim Erwärmen, denselben eigenthümlichen penetranten Coniingeruch. Um diese Substanz von dem begleitenden Chlorammonium zu befreien, wurde die salzsaure Verbindung mit 1 Theil Aether und 3 Theilen starkem Alcohol behandelt. Die erhaltene Lösung bei

gelinder Wärme wieder zur Trockene verdunstet, hinterliess einen krystallinischen Rückstand, der hygroskopisch war, und an der Luft braun wurde. Einige Centigramme hiervon einem Frosch eingegeben, brachten eine Lähmung der Extremitäten desselben hervor; doch währte das nur einige Secunden, später erholte sich der Frosch wieder und nach Verlauf von 6 Stunden waren keine besondern Symptome wahrzunehmen.

Hierauf wurde diese Substanz in Alcohol gelöst und mit ebenfalls in Alcohol gelöstem Platinchlorid versetzt: hierbei entstand ein gelber Niederschlag, der bei näherer Untersuchung sich als Platinsalmiak erwies; die Lösung vom Platinsalmiak abfiltrirt und unter einer Glasglocke über Schwefelsäure verdunstet, hinterliess gelbe, nadelförmige, an der Luft feucht werdende Krystalle, die mit Kalilauge übergossen denselben mehrmals erwähnten Geruch nach Coniin in hohem Grade verbreiteten. Die Platinverbindung wurde nun zur Isolirung dieses Stoffes nochmals mit Natronlauge der Destillation unterworfen, das Destillat in verdünnter Salzsäure aufgefangen und unter der Luftpumpe verdunstet. Diese salzsaure Verbindung krystallisirt ähnlich dem Chlorammonium, wird an der Luft feucht und bräunt sich dabei. Das Wenige der Substanz gestattete mir keine weiteren entscheidenden Untersuchungen anzustellen; aus Allem erhellt aber, dass diese Substanz eine Base ist.

Ebenso erwähne ich hier kurz eines zweiten Stoffs, den ich ebenfalls wegen Mangel an Material nicht weiter untersuchen konnte. Diesen Stoff nahm ich wahr bei Prüfung des durch Bleizuckerlösung in dem in Wasser gelösten Extracte entstandenen Niederschlages auf etwa mitgefällte Chinasäure. Nachdem nämlich dieser Bleiniederschlag mit Schwefelsäure zersetzt, durch kohlen-saures Bleioxyd die überschüssige Schwefelsäure, das etwa aufgelöste Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt und die erhaltene filtrirte Flüssigkeit zur Syrupconsi-

stenz eingedampft worden, schieden sich bei Zusatz von starkem Alcohol Krystallkrusten ab; die Krystalle wurden durch Filtriren von der Flüssigkeit getrennt, zwischen Filtrirpapier ausgepresst, getrocknet, in Wasser gelöst und unter einer Glasglocke über Schwefelsäure durch Umkrystallisiren gereinigt. Dieser Stoff krystallisirt in farblosen zu Krusten vereinigten Krystallblättchen, schmeckt schwach süß, löst sich leicht in Wasser, sehr wenig in Alcohol und ist optisch unwirksam. Er verhindert die Fällung einer Kupferlösung durch Zusatz von Kali, beim Kochen scheidet sich aber kein Kupferoxydul ab, selbst dann nicht, wenn er vorher mit verdünnter Schwefelsäure gekocht worden. Auf Platinblech erhitzt, verkohlt er unter Ausstossung eines Geruchs nach verbranntem Zucker, gegen Pflanzenfarben verhält er sich indifferent. Nach dem so beschriebenen Verhalten dürfte diese Substanz in die Gruppe der mannitähnlichen Stoffe gezählt werden.

Zum Schluss theile ich noch einige Versuche über die Einwirkung verschiedener Agentien auf das Chlorrybin mit, die n der Absicht unternommen wurden, etwas Näheres über die Natur desselben zu erhalten. Erhitzt man nämlich das Chlorrybin mit Salpetersäure in einer Retorte, so findet eine heftige Einwirkung unter Entwicklung salpetrigsaurer Dämpfe statt, das Chlorrybin wird hellbraun und bildet eine zusammengebackene harzartige Masse, die auf der Salpetersäure schwimmt; wird die überdestillirende verdünnte Salpetersäure immer wieder durch einen Zusatz von concentrirter Säure ersetzt und das Erhitzen so lange fortgesetzt, bis sich keine rothen Dämpfe mehr bilden, so löst sich die harzartige Masse und die Flüssigkeit wird gelb gefärbt; aus dieser wurden aber nur Krystalle von Oxalsäure gewonnen. Die Einwirkung der Salpeter-Schwefelsäure verursacht ebenfalls nur eine Oxydation; eine Nitroverbindung konnte nicht erhalten werden. Mit Schwe-

felsäure und Braunstein der Destillation unterworfen, lieferte das Chlorrubin flüchtige Fettsäuren, wie Essigsäure und Ameisensäure. Wird das Chlorrubin mit Chlor behandelt, so nimmt es eine schöne gelbe Farbe an und wird in Alcohol vollkommen, im Aether nur theilweise löslich, wobei es sich dunkelbraun färbt, während es sonst in Wasser und Weingeist unlöslich ist. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels scheidet sich das Chlorrubin wieder als amorphes, gelbes Pulver ab. Mit Wasser gekocht, backt sich das mit Chlor behandelte Chlorrubin zusammen, erweicht sich und wird schwarz und glänzend, nach dem Erkalten nimmt es aber wieder seine ursprüngliche gelbe Farbe und pulverartige Beschaffenheit an. Das Verhalten des mit Chlor behandelten Chlorrubins gegen Ammoniak, Alkalien, alkalische Erden, Erden und Schwermetalloxyde gleicht ganz dem der Harze. Da es mir nicht möglich war, diese Substanz in Krystallen zu erhalten oder krystallisirbare Verbindungen mit ihr zu erzeugen, wodurch eine Garantie für die Reinheit behufs Anstellung einer Elementaranalyse geboten wäre, so sah ich mich genöthigt diese Untersuchung in Folge der Resultatlosigkeit einzustellen.

Thesen.

1. Die Chinasäure findet im Pflanzenreiche eine weitere Verbreitung, als man bisher angenommen hat.
 2. Die Bildung der Hippursäure wird nur durch Stoffe bedingt, die im Organismus in Benzoessäure umgewandelt werden.
 3. Es ist wünschenswerth, das Liebigsche Fleischextract als Arzneimittel in die Pharmacopoe aufzunehmen.
 4. Die Aechtheit des Rothweins kann auf optischem Wege erkannt werden.
 5. Die Löslichkeit der arsenigen Säure wird durch fette Körper vermindert.
 6. Dreifach gefahrvoll ist die Anwendung des Santonins.
-